

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145758

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

A61K 7/48

A61K 7/00

(21)Application number : 2001-183579

(71)Applicant : KOSE CORP
CRODA JAPAN KK

(22)Date of filing : 18.06.2001

(72)Inventor : INAGAWA TAKASHI
ISSHIKI TAKASHI
NAITO NOBORU
KORESAWA TAKESHI
NODA ISAMU

(30)Priority

Priority number : 2000267460 Priority date : 04.09.2000 Priority country : JP

(54) COSMETIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cosmetic giving good feeling to the skin in use, having excellent stability with time and compatible to the skin.

SOLUTION: The cosmetic contains (a) an ester of sucrose and γ -linolenic acid containing triester and higher polyester components in an amount of 40-95% and (b) one or more substances selected from nonionic surfactants, anionic surfactants and phospholipids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Component [following] (a) Reach (b).

(a) The charge of makeup containing one sort chosen from the ester (b) nonionic surfactant of the cane sugar and gamma-linolenic acid whose polyester component more than triester is 40 - 95% in a presentation ratio, an anionic detergent, or phospholipid, or two sorts or more.

[Claim 2] The charge of makeup given in the 1st term of a claim which is an emulsion mold or an emulsification cream mold.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the good charge of makeup of skin concordance which contained the specific ester and the specific surfactant of cane sugar and gamma-linolenic acid, passed with the feel at the time of use, and was excellent in the Tokiyasu quality.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, since whenever [to the body / insurance] is comparatively high, sucrose fatty acid ester is broadly used as food or an emulsifier of the charge of makeup. Moreover, also in sucrose fatty acid ester, with the saturated fatty acid of 8-18, the type of monochrome had the high emulsification force and whenever [ester interchange / much] were mainly used for the carbon number.

[0003] On the other hand, since the gamma-linolenic acid which is essential fatty acid has three unsaturated bonds, it is easy to deteriorate and a color, a smell, etc. change remarkably. Therefore, although this thing itself and gamma-linolenic acid derivative were used as health food etc., in the cosmetics field, the charge of makeup to the extent that the present condition is hardly used, and gamma-linolenic acid is blended with stability at the charge of makeup and it has practicality did not exist.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the gamma-linolenic acid which is essential fatty acid was blended with stability into the charge of makeup, and development of the practical technique for making it absorb from the skin etc. was called for.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons examined whether these could blend with stability into cosmetics about the various derivatives of gamma-linolenic acid. And since gamma-linolenic acid was not able to deteriorate easily and a hydrophilic group and a lipophilic group existed in intramolecular, skin permeability became high more and the ester of the cane sugar and gamma-linolenic acid whose polyester component more than triester is 40 - 95% found out that it could use effectively as a combination component of the charge of makeup. However, since this ester was the thing of a quite low HLB value as a surfactant, it was difficult ester to blend with the charge of aquosity makeup simply. Moreover, if independent, there was that skin concordance senses that it is bad etc.

[0006] Then, as a result of inquiring that the problem which the above-mentioned ester has should be solved further, by using together with a specific surfactant etc., it passes with the feel at the time of use, excels in the Tokiyasu quality, moreover, excels in skin concordance and a feeling of emollient, and came to complete a header and this invention for the ability of the stickiness after use to obtain few outstanding charges of makeup.

[0007] Component [following] (a) That is, this invention reaches (b).

(a) Offer the charge of makeup containing one sort chosen from the ester (b) nonionic surfactant of the cane sugar and gamma-linolenic acid whose polyester component more than triester is 40 - 95% in a presentation ratio, an anionic detergent, or phospholipid, or two sorts or more.

[0008]

[Embodiment of the Invention] The charge of makeup of this invention contains that (component (a)) whose polyester component more than triester is 40 - 95% in a presentation ratio, a nonionic surfactant and an anionic detergent, or phospholipid (component (b)) among the ester of cane sugar and gamma-linolenic acid.

[0009] The number of permutations of the ester of the sugar hydroxyl group of cane sugar (whenever [permutation]) is [the percentage of three or more polyester of the ester of the cane sugar of a component (a)

and gamma-linolenic acid which are used by this invention] 40 - 95% in the whole ester. As a raw material, to the cane sugar of 10 weight sections extent, the high thing of whenever [such ester interchange] uses the gamma-linolenic acid of 10 to 50 weight section extent, and is hereafter manufactured by applying to a general approach correspondingly. That is, it is manufactured by processing this using the cane sugar and gamma-linolenic acid of above-mentioned amount extent by approaches, such as an ester exchange reaction which uses dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), or a N-methyl-2-pyrrolidone as a solvent or the micro emulsion ester method, and the non-solvent ester method.

[0010] As for the loadings of this component (a), it is desirable to consider as 0.01 - 10 mass % (for "%" to only show hereafter) extent to the whole charge of makeup, and they are more desirable. [about 0.05 - 5% of]

[0011] Moreover, as a component (b) used by this invention, a nonionic surfactant, an anionic detergent, and phospholipid are mentioned.

[0012] As a nonionic surfactant, for example Among these, a glycerine fatty acid ester and its alkylene glycol addition product, Polyglyceryl fatty acid ester and its alkylene glycol addition product, Propylene glycol fatty acid ester and its alkylene glycol addition product, A sorbitan fatty acid ester and its alkylene glycol addition product, sorbitol fatty acid ester, and its alkylene glycol addition product, Polyalkylene glycol fatty acid ester, sucrose fatty acid ester other than a component (a), Polyoxyalkylene alkyl ether, glycerol alkyl ether, Polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene hydrogenated castor oil, the alkylene glycol addition product of lanolin, polyoxyalkylene denaturation silicone, polyether denaturation silicone, etc. are mentioned.

[0013] As an anionic detergent, moreover, fatty acids like stearin acid and a palmitic acid for example, inorganic [those], and organic salt, An alkylbenzene sulfate, an alkyl sulfonate, alpha-olefin sulfonate, Dialkyl sulfo succinate, alpha-sulfonation fatty-acid salt, an acyl methyl taurine salt, An N-methyl-N-alkyl taurine salt, a polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate, Polyoxyethylene alkylphenyl ether sulfate, alkyl phosphate, Polyoxyethylene-alkyl-ether phosphate, polyoxyethylene-alkyl-phenyl-ether phosphate, N-acylamino acid chloride, N-acyl-N-alkylamino acid chloride, alkyl sulfo succinate, etc. are mentioned.

[0014] Furthermore, as phospholipid, phosphatidylcholine (lecithin), a phosphatidylethanolamine, a phosphatidyl serine, a phosphatidylinositol, a phosphatidylglycerol, a JIFOSUFACHIIN acid, sphingomyelin, etc. are mentioned. In this, the phospholipid which is the mixture of these compounds obtained from an soybean or the yolk is desirable, and what it hydrogenated [what] also in it and raised stability is good. 20 or less thing has the more more desirable still iodine number also in it.

[0015] A nonionic surfactant is desirable especially from the point that it is easy to control the emulsifiability of the charge of makeup among the above-mentioned components (b), and to raise stability, and what has a polyoxyalkylene group in structure also in a nonionic surfactant is still more desirable.

[0016] About 0.01 - 10% of the content of the above-mentioned component (b) is desirable to the whole charge of makeup, and is more desirable. [about 0.05 - 5% of]

[0017] The charge of makeup of this invention can be prepared by combining suitably the above-mentioned component (a) and a component (b) with other arbitration components according to a conventional method.

[0018] As an arbitration component which can be blended with the charge of makeup of this invention, various drugs, such as various aquosity components, oils, fine particles, a water soluble polymer, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, antiseptics, perfume, a whitening agent, an anti-inflammatory agent, and each vegetable extract, etc. can be mentioned, and these can be used in the range which does not bar the effectiveness of this invention.

[0019] Moreover, as an example of the concrete pharmaceutical form of the charge of makeup of this invention, face toilet, a milky lotion, an essence, a cream, a pack, a massage, the charge of sunscreen, facial liquid foundation, etc. are mentioned.

[0020] Furthermore, although not restricted especially, as for the charge of makeup of this invention, it is desirable that they are charges of emulsification mold makeup, such as an emulsion mold or an emulsification cream mold.

[0021]

[Function] The charge of makeup of this invention acquires the outstanding feel and the good skin concordance nature, and the stability with the passage of time at the time of use according to the ester of the cane sugar and gamma-linolenic acid which are a component (a), and the synergism of a component (b). That is, the ester of a component (a) is making the presentation ratio of the thing of whenever [more than triester / high ester interchange] into 40 - 95%, and it becomes possible to combine gamma-linolenic acid with the charge of makeup of it, and it can expect the effectiveness to the skin. On the other hand, stability is made to contain the ester of

a-component (a) in the charge of makeup, and combination of a component (b) enables it to improve skin concordance.

[0022]

[Example] Next, although an example and the example of reference are given and this invention is explained in more detail, this invention is not restrained at all by these examples.

[0023] 3 [] ** By the presentation mentioned below as an example, the ester used for this invention by the following manufacture approach was compounded.

[0024]

(Presentation of ester) (g)

1. Gamma-Linolenic-Acid Methyl Ester 1282. Cane Sugar 533. Dimethyl Sulfoxide (DMSO) 3854. Potassium Hydrogencarbonate (KHCO₃) 2 [0025] (The manufacture approach of ester)

A. Carry out the heating dissolution of cane sugar and the dimethyl sulfoxide (DMSO) within a flask.

While adding gamma-linolenic-acid methyl ester in the solution of B. "A.", a potassium hydrogencarbonate (KHCO₃) is added as a catalyst.

An ester exchange reaction is performed for the solution of C. "B." for 6 hours by the degree of vacuum of 15-30Pa, and the 92-95-degree C basis.

D. since neutralization and filtration remove a catalyst after a reaction -- vacuum distillation -- carrying out -- dimethyl sulfoxide -- remove the whole quantity mostly.

E. Steam distillation was further performed under reduced pressure, DMSO was removed completely, and the ester of this example of reference was obtained.

[0026] And the component presentation of this ester was investigated with the IYATO loss can analysis method (TLC/FID analysis method) based on the following equipment and conditions. The outline computes the percentage (%) of each ester by separating the monoester in sugar ester, diester, and the polyester more than Tori by TLC (thin film chromatography). Consequently, for monoester, diester was [the polyester more than Tori of the presentation of each ester of this example of reference] 64% 24% 12%.

[0027] Thin layer automatic detection equipment; IYATO loss can TH-10 (Product made from YATORON) (Measuring condition)

Chroma rod kind; chroma rod SII (silica-gel sintering thin-layer rod: pore size =50A, grain-size =5micrometer) sample-solution; -- 2% chloroform solution expansion solvent; chloroform: -- methanol: -- acetic-acid: -- water =80:10:8:2 expansion time amount; -- 40 minutes [0028] Fruit ** Example One beauty ** Liquid: By the presentation shown in Table 1, the essence was prepared by the following manufacture approach. About the obtained essence, it evaluated "stability with the passage of time", "the merit of skin concordance", "a feeling of emollient", and there "there having been no stickiness" by the evaluation approach shown below. This result is shown in Table 2.

[0029] (** ** group **)

[Table 1]

(表1)

単位:質量%

成分	本発明品					比較品	
	1	2	3	4	5	1	2
1 ショ糖とγ-リノレン酸とのエステル*	0.05	0.3	0.3	0.5	2.0	-	0.5
2 モノイソステアリン酸POE(50)硬化ヒマシ油	1.0	0.5	1.0	1.0	2.0	1.0	-
3 ジPOE(10)アルキルエーテルリン酸	-	0.03	-	-	0.05	-	-
4 水素添加大豆リン脂質	-	-	0.03	-	-	-	-
5 L-アスコルビン酸イソハルミテート	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
6 キャロットオイル	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
7 エタノール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
8 香料	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
9 防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
10 グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
11 1,3-ブチレングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
12 クインシードエキス	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
13 アルギン酸ナトリウム	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
14 乳酸	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
15 乳酸ナトリウム	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.05
16 精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

*:参考例で得たもの

[0030] (Method of make ** Law)

A. Carry out the mixed dissolution of the components 1-9.

B. Mix components 10-16.

"A." was added to C. "B." and the essence was obtained.

[0031] (Method of criticism ** Law)

Stability with the passage of time: What was gently put on 5 degrees C and the thing list put for 50-degree-C ** one month for six months at 25 degrees C was compared with the condition immediately after preparation, and viewing estimated the existence of separation and precipitation in accordance with the following criteria.

Criticism **: Inside **O : Separation and precipitation are completely O which is not seen. : Although separation and precipitation are not seen, an inclination is seen a little.

** : Separation and precipitation are seen slightly.

x : Separation and precipitation are seen remarkably.

[0032] A feeling of use (there are not merit of skin concordance, a feeling of emollient, and stickiness): By 20 special evaluation panels, organic-functions evaluation was performed on the following criteria about the feeling of use (there are not merit of skin concordance, a feeling of emollient, and stickiness).

Criticism **: Inside **O : 16 or more persons are fitness and evaluation O. : 11-15 persons are fitness and evaluation ** : 5-10 persons are fitness and evaluation x. : Four or less persons are fitness and evaluation

[0033]. (join **)

[Table 2]

(表2)

評価項目	本発明品					比較品	
	1	2	3	4	5	1	2
1 経時安定性	◎	◎	◎	◎	○	◎	×
2 肌なじみのよさ	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
3 エモリエント感	○	◎	◎	◎	◎	×	△
4 べたつきのなさ	◎	◎	◎	◎	◎	△	△

[0034] The essence of this invention was a good feel which shows good stability compared with the thing of the

example of a comparison, is good, is excellent in an emollient effect, and does not have stickiness so that clearly from the result of Table 2. [of skin concordance]

[0035] Fruit ** Example Two generations ** Water: Face toilet was prepared by the following presentation and the process. Any evaluation was O when it evaluated "stability with the passage of time", "the merit of skin concordance", "a feeling of emollient", and there "there having been no stickiness" like the example 1 about the obtained face toilet.

[0036]

(** ** group **) Quality Ester [of amount % 1. cane sugar and gamma-linolenic acid] * 0.3 2.POE (80) hydrogenated castor oil 0.05 3. JI POE(8) alkyl-ether phosphoric acid 0.1 4. natural vitamin E 0.02 5.L-menthol 0.01 6. antiseptics ** Amount 7. scent Charge ** Amount 8. ethanol 12.0 9. dipropylene glycol 10.0 10. glycerol 3.0 11. citric acid 0.01 12. sodium citrate 0.1 13. glycyrrhiza extract 0.1 14. purified water ** Amount *: What was obtained in the example of reference [0037] (Method of make ** Law)

A. Mix components 1-8.

B. Mix components 9-14.

C. "A." was added to "B." and face toilet was obtained.

[0038] Fruit ** Example 3 milk Liquid: The milky lotion was prepared by the following presentation and the process. Any evaluation was O when it evaluated "stability with the passage of time", "the merit of skin concordance", "a feeling of emollient", and there "there having been no stickiness" like examples 1 and 2 about the obtained milky lotion.

[0039]

(** ** group **) Quality Amount % 1. monostearin acid sorbitan 0.1 2. mono-oleic acid POE (20) sorbitan 0.1 3. lipophilic type glyceryl monostearate 0.2 4. stearin acid 0.5 5. cetanol 0.5 6. squalane 3.0 7. astaxanthin 0.1 8. Tori 2-ethylhexanoic acid glyceryl 2.0 Ester [of 9. cane sugar and gamma-linolenic acid] * 3.0 10. methyopolysiloxane 1.0 11. hydrogenation soybean phosphatide 0.1 12. antiseptics ** Amount 13. carboxyvinyl polymer 0.1 14. sodium hydroxide 0.05 15. glycerol 5.0 16.1, 3-butylene glycol 7.0 17. purified water ** Amount 18. ethanol 5.0 19. Scutellaria root extract 0.1 20. placenta extract 3.0 21. porosity silica 3.0 22. perfume ** Amount *: What was obtained in the example of reference [0040] (Method of make ** Law)

A. Mix components 13-17 at 70 degrees C.

B. Mix components 1-12 at 70 degrees C.

C. ***** and emulsify "B." to "A."

D. Components 18-22 were added after cooling, "C." was mixed to homogeneity, and the milky lotion was obtained.

[0041] Fruit ** Example 4 KU Li - MU: The cream was prepared by the following presentation and the process. Any evaluation was O when it evaluated "stability with the passage of time", "the merit of skin concordance", "a feeling of emollient", and there "there having been no stickiness" like examples 1-3 about the obtained cream.

[0042]

(** ** group **) Quality Amount % 1. stearin acid 1.5 2. behenyl alcohol 0.5 3. cetanol 1.0 4. stearin acid mono-glyceryl 0.5 5. squalane 8.0 6. jojoba oil 3.0 Ester [of 7. cane sugar and gamma-linolenic acid] * 5.0 8. tocopherol acetate 0.5 9. glycerol 2.0 10.1, 3-butylene glycol 5.0 11. antiseptics ** Amount 12. triethanolamine 0.8 13. carboxyvinyl polymer 0.2 14. purified water ** Amount 15. aloe extractives 5.0 16. hyaluronate sodium (1% water solution) -- 3.0 17. perfume ** Amount What [was obtained in the example of *:reference] [0043] (Method of make ** Law)

A. Mix components 1-8 at 70 degrees C.

B. Mix components 9-14 at 70 degrees C.

C. ***** and emulsify "A." to "B."

D. Components 15-17 were added after cooling, "C." was mixed to homogeneity, and the cream was obtained.

[0044] Fruit ** Example 5 ** ** PA TSU KU Charge: The charge of a moisturization pack was prepared by the following presentation and the process. Any evaluation was O when it evaluated "stability with the passage of time", "the merit of skin concordance", "a feeling of emollient", and there "there having been no stickiness" like examples 1-4 about the obtained charge of a moisturization pack.

[0045]

(** ** group **) Quality Amount % 1. alkyl denaturation polyoxyalkylene denaturation 3.0 Organopolysiloxane 2. decamethyl cyclopentasiloxane 5.0 3. iso nonoic acid iso tridecyl 15.0 Ester [of 4. cane sugar and gamma-

linolenic acid] * 0.3 5. hydrogenated soybean phosphatide 0.1 6. liquid paraffin 5.0 7. micro crystallin wax 0.5 8. antiseptics ** Amount 9. perfume ** Amount 10. siliconization titanium oxide 5.0 11. siliconization iron oxide 0.2 12. nylon powder 1.0 13. ethanol 3.0 14. glycerol 3.0 15.1, 3-butylene glycol 15.0 16. sodium citrate 1.0 17. seaweed extract 0.1 18. red No. 106 ** Amount 19. purified water ** Amount *: What was obtained in the example of reference [0046] (Method of make ** Law)

A. Mix components 1-12 at 60 degrees C.

B. Mix components 13-19 at 60 degrees C.

C. "B." was ***** (ed) to "A.", after emulsification, it cooled and the charge of a moisturization pack of a W/O mold was obtained.

[0047] Fruit ** Example Six sunscreen lotions: The sunscreen lotion was prepared by the following presentation and the process. Any evaluation was O when it evaluated "stability with the passage of time", "the merit of skin concordance", "a feeling of emollient", and there "there having been no stickiness" like examples 1-5 about the obtained sunscreen lotion.

[0048]

(** ** group **) Quality Amount % 1. polyoxyalkylene denaturation 1.0 Organopolysiloxane 2. dimethylpolysiloxane 5.0 3. octamethylcyclotetrasiloxane 20.0 4. iso nonoic acid iso tridecyl 5.0 Ester [of 5. cane sugar and gamma-linolenic acid] * 0.5 6. octyl methoxycinnamate 5.0 7. antiseptics ** Amount 8. perfume ** Amount 9. siliconization particle titanium oxide 10.0 10. Siliconization particle zinc oxide 10.0 11. trimethylsiloxy silicic acid 0.5 12. ethanol 10.0 13. purified water ** Amount 14. dipropylene glycol 3.0 15. ginseng extract 0.5 16. salt 0.2 *: What was obtained in the example of reference [0049] (Method of make ** Law)

A. Carry out mixed distribution of the components 1-11 at a room temperature.

B. Mix components 12-16 at a room temperature.

C. "B." was ***** (ed) and emulsified to "A." and the sunscreen lotion of a W/O mold was obtained.

[0050] Fruit ** Example 7 facial liquid foundation: Facial liquid foundation was prepared by the following presentation and the process. Any evaluation was O when it evaluated "stability with the passage of time", "the merit of skin concordance", "a feeling of emollient", and there "there having been no stickiness" like examples 1-6 about the obtained facial liquid foundation.

[0051]

(** ** group **) Quality Amount % 1. liquefied lanolin 2.0 2. liquid paraffin 5.0 3. stearin acid 2.0 4. cetanol 1.0 5. self-emulsification mold glyceryl monostearate 1.0 6. Para methoxycinnamic acid-2-ethylhexyl Ester [of 3.0 7. cane sugar and gamma-linolenic acid] * 0.5 8. antiseptics ** Amount 9. glycerol 5.0 10. triethanolamine 1.0 11. carboxymethyl cellulose 0.2 12. bentonite 0.5 13. purified water ** Amount 14. titanium oxide 6.0 15. particle titanium oxide 2.0 16. particle zinc oxide 5.0 17. mica 2.0 18. talc 4.0 19. color pigment 4.0 20. coix seed extract 0.5 21. perfume ** Amount *: What was obtained in the example of reference [0052] (Method of make ** Law)

A. Carry out the mixed dissolution of the components 1-8.

B. Add components 14-19 to "A.", mix to homogeneity, and keep at 70 degrees C.

C. Mix components 9-13 to homogeneity, and keep at 70 degrees C.

D. Add "B." to "C." and emulsify to homogeneity.

E. After cooling and components 20-21 were added for "D.", and facial liquid foundation was obtained.

[0053]

[Effect of the Invention] The charge of makeup of this invention has blended the specific surfactant etc. with the ester of the cane sugar and gamma-linolenic acid whose polyester component more than triester is 40 - 95%, are these synergistic effects, passes with the feel at the time of use, and is excellent in the Tokiyasu quality, and its skin concordance is good.

[0054] Therefore, the charge of makeup of this invention can be advantageously used as the face toilet which has an operation of gamma-linolenic acid, a milky lotion, an essence, a cream, the charge of a moisturization pack, a massage, the charge of sunscreen, facial liquid foundation, etc.

with -- Top

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-145758
(P2002-145758A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
A 6 1 K 7/48		A 6 1 K 7/48	4 C 0 8 3
7/00		7/00	E
			F
			N

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-183579 (P2001-183579)

(22) 出願日 平成13年6月18日 (2001.6.18)

(31) 優先権主張番号 特願2000-267460 (P2000-267460)

(32) 優先日 平成12年9月4日 (2000.9.4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000145862
株式会社コーセー
東京都中央区日本橋3丁目6番2号

(71) 出願人 000104995
クローダジャパン株式会社
大阪府大阪市中央区北浜二丁目5番23号
小寺プラザ 7 F

(72) 発明者 稲川 敬
東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー
一研究本部内

(74) 代理人 100086324
弁理士 小野 信夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧品

(57) 【要約】

【課題】 使用時の感触がよく経時安定性に優れた、肌なじみのよい化粧品に関する。

【解決手段】 次の成分 (a) および (b)

(a) トリエステル以上のポリエステル成分が組成比で40~95%であるショ糖とγ-リノレン酸とのエステル

(b) 非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤またはリン脂質の中から選ばれる1種又は2種以上を含有する化粧品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(a)および(b)

(a) トリエステル以上のポリエステル成分が組成比で40～95%であるショ糖と γ -リノレン酸とのエステル

(b) 非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤またはリン脂質の中から選ばれる1種又は2種以上を含有する化粧料。

【請求項2】 乳濁液型または乳化クリーム型である請求項第1項記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のショ糖と γ -リノレン酸とのエステルおよび界面活性剤を含有し、使用時の感触と経時安定性に優れた、肌なじみのよい化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ショ糖脂肪酸エステルは人体への安全度が比較的高いために、食品や化粧料の乳化剤として幅広く利用されてきた。また、ショ糖脂肪酸エステルの中でも、主に炭素数が8～18の飽和脂肪酸で、エステル置換度がモノのタイプは乳化力が高く、多数用いられていた。

【0003】一方、必須脂肪酸である γ -リノレン酸は、不飽和結合が3個あるため、劣化しやすく、色・匂い等が著しく変化する。従って、このもの自身や γ -リノレン酸誘導体は、健康食品等としては用いられてはいるものの、化粧品分野においては、ほとんど使用されていないのが現状であり、安定に γ -リノレン酸を化粧料に配合し、かつ実用性を有するほどの化粧料は存在していなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、必須脂肪酸である γ -リノレン酸を安定に化粧料中に配合し、皮膚等から吸収させるための実用的な技術の開発が求められていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、 γ -リノレン酸の種々の誘導体について、これらが安定に化粧品中に配合しうる可能性があるかどうかを検討した。そして、トリエステル以上のポリエステル成分が40～95%であるショ糖と γ -リノレン酸とのエステルは、 γ -リノレン酸が変質しにくく、分子内に親水基と親油基が存在するため、より皮膚浸透性が高くなり、化粧料の配合成分として有効に利用しうることを見出した。しかし、このエステルは、界面活性剤としては、かなり低いHLB値のものであるため、水性化粧料に単純に配合することは困難であった。また、単独では、肌なじみが悪いと感じるなどがあった。

【0006】そこで更に、上記エステルの有する問題を

解決すべく検討した結果、特定の界面活性剤等と併用することにより、使用時の感触と経時安定性に優れ、しかも肌なじみとエモリエント感に優れ、使用後のべたつきが少ない優れた化粧料を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、次の成分(a)および(b)

(a) トリエステル以上のポリエステル成分が組成比で40～95%であるショ糖と γ -リノレン酸とのエステル

(b) 非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤またはリン脂質の中から選ばれる1種又は2種以上を含有する化粧料を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の化粧料は、ショ糖と γ -リノレン酸とのエステルのうち、トリエステル以上のポリエステル成分が組成比で40～95%であるもの(成分(a))と、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤またはリン脂質(成分(b))を含有するものである。

【0009】本発明で用いられる成分(a)のショ糖と γ -リノレン酸とのエステルは、ショ糖の糖水酸基のエステルの置換数(置換度)が3以上のポリエステルの割合がエステル全体中において、40～95%であるものである。このようなエステル置換度の高いものは、例えば、原料として10重量部程度のショ糖に対し、10から50重量部程度の γ -リノレン酸を利用し、以下、一般の方法に準拠することで製造される。すなわち、上記量程度のショ糖と γ -リノレン酸を用い、これをジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)またはN-メチル2-ピロリドンを経る溶媒とするエステル交換反応あるいはマイクロエマルジョンエステル法、無溶媒エステル法などの方法で処理することにより製造される。

【0010】この成分(a)の配合量は、化粧料全体に対し0.01～10質量%(以下、単に「%」で示す)程度とすることが好ましく、0.05～5%程度がより好ましい。

【0011】また、本発明で用いられる成分(b)としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤およびリン脂質が挙げられる。

【0012】このうち、非イオン性界面活性剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、プロピレングリコール脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ソルビタン脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ソルビトール脂肪酸エステル及びそのアルキレングリコール付加物、ポリアルキレングリコール脂肪酸エステル、成分(a)以外のショ糖脂肪酸エス

テル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、グリセリンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラノリンのアルキレングリコール付加物、ポリオキシアルキレン変性シリコーン、ポリエーテル変性シリコーン等が挙げられる。

【0013】また、陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸のような脂肪酸及びそれらの無機及び有機塩、アルキルベンゼン硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、 α -スルホン化脂肪酸塩、アシルメチルタウリン塩、N-メチル-N-アルキルタウリン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、N-アシル-N-アルキルアミノ酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等が挙げられる。

【0014】さらに、リン脂質としては、フォスファチジルコリン（レシチン）、フォスファチジルエタノールアミン、フォスファチジルセリン、フォスファチジルイノシトール、フォスファチジルグリセロール、ジフォスファチジン酸、スフィンゴミエリン等が挙げられる。この中では、大豆又は卵黄から得られるこれらの化合物の混合物であるリン脂質が好ましく、その中でも水素添加して安定性を向上させたものがよい。さらにその中でも、ヨウ素価が20以下のものがより好ましい。

【0015】上記の成分（b）のうち、化粧料の乳化性をコントロールし、安定性を向上させることが容易であるという点から特に非イオン性界面活性剤が好ましく、さらに、非イオン性界面活性剤の中でもポリオキシアルキレン基を構造中に有するものが好ましい。

【0016】上記の成分（b）の含有量は、化粧料全体に対し0.01～10%程度が好ましく、0.05～5

（エステルの組成）

- | | |
|---------------------------------|-----|
| 1. γ -リノレン酸メチルエステル | 128 |
| 2. ショ糖 | 53 |
| 3. ジメチルスルホキシド（DMSO） | 385 |
| 4. 炭酸水素カリウム（KHCO ₃ ） | 2 |

【0025】（エステルの製造方法）

- A. ショ糖とジメチルスルホキシド（DMSO）を、フラスコ内で加熱溶解する。
- B. 「A.」の溶液に γ -リノレン酸メチルエステルを添加するとともに、触媒として炭酸水素カリウム（KHCO₃）を加える。
- C. 「B.」の溶液を、真空度15～30Pa、92～95℃のもとで6時間エステル交換反応を行う。
- D. 反応後、触媒を中和、ろ過により除去してから、減圧蒸留を行いジメチルスルホキシドのほぼ全量を除去す

%程度がより好ましい。

【0017】本発明の化粧料は、上記成分（a）および成分（b）を、常法に従い他の任意成分と適宜組合せることにより調製することができる。

【0018】本発明の化粧料に配合しうる任意成分としては、各種水性成分、油剤、粉体、水溶性高分子、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、香料、美白剤、抗炎症剤や各植物抽出液等の各種薬剤等を挙げることができ、これらは本発明の効果を妨げない範囲で利用できる。

【0019】また、本発明の化粧料の具体的な剤型例としては、化粧水、乳液、美容液、クリーム、パック、マッサージ、日焼け止め料、リキッドファンデーション等が挙げられる。

【0020】更に、特に制限されるものではないが、本発明の化粧料は乳濁液型または乳化クリーム型等の乳化型化粧料であることが好ましい。

【0021】

【作用】本発明の化粧料は、成分（a）であるショ糖と γ -リノレン酸とのエステルと成分（b）の相乗作用により、使用時の優れた感触、良好な肌なじみ性および経時安定性を得たものである。すなわち、成分（a）のエステルは、トリエステル以上の高いエステル置換度のものの組成比を40～95%とすることで、 γ -リノレン酸を化粧料に配合させることが可能となり、肌への効果が期待できる。一方、成分（b）の配合により、成分（a）のエステルを化粧料中に安定に含有させ、肌なじみをよくすることが可能となるのである。

【0022】

【実施例】次に、実施例および参考例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。

【0023】参 考 例

以下に挙げる組成で、下記製造方法により本発明に用いるエステルを合成した。

【0024】

（g）

- | |
|-----|
| 128 |
| 53 |
| 385 |
| 2 |

る。

E. さらに減圧下で水蒸気蒸留を行いDMSOを完全に除去し、本参考例のエステルを得た。

【0026】そして、このエステルの成分組成を、イヤトロスキャン分析法（TLC/FID分析法）で、以下の装置及び条件に基づいて調べた。その概要は、TLC（薄膜クロマトグラフィー）により糖エステル中のモノエステル、ジエステル、トリ以上のポリエステルを分離して、各エステルの構成比率（%）を算出したものである。その結果、本参考例の各エステルの組成は、モノエ

ステルが12%、ジエステルが24%、トリ以上のポリエステルが64%であった。

【0027】薄層自動検出装置：イヤトロスキャン TH-10（株）ヤترون製）

（測定条件）

クロマトド種：クロマトドSII（シリカゲル焼結薄層棒：細孔径=50Å、粒度=5μm）

試料溶液：2%クロロホルム溶液

展開溶媒：クロロホルム：メタノール：酢酸：水=80：10：8：2

展開時間：40分

【0028】実施例 1

美容液：表1に示した組成で、下記製造方法により美容液を調製した。得られた美容液について、以下に示す評価方法により、「経時安定性」、「肌なじみのよさ」、「エモリエント感」、「べたつきのなさ」を評価した。この結果を表2に示す。

【0029】（配合組成）

【表1】

（表1）

単位：質量%

成分	本発明品					比較品	
	1	2	3	4	5	1	2
1 ショ糖とアーリノレン酸とのエステル*	0.05	0.3	0.3	0.5	2.0	-	0.5
2 モノイステアリン酸POE(50)硬化ヒマシ油	1.0	0.5	1.0	1.0	2.0	1.0	-
3 シPOE(10)アルキルエーテルリン酸	-	0.03	-	-	0.05	-	-
4 水素添加大豆リン脂質	-	-	0.03	-	-	-	-
5 L-アスコルビン酸イソハルミテート	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
6 キャロットオイル	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
7 エタノール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
8 香料	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
9 防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
10 グリセリン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
11 1,3-ブチレングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
12 クインスードエキス	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
13 アルギン酸ナトリウム	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
14 乳酸	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
15 乳酸ナトリウム	0.05	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.05
16 精製水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量

*：参考例で得たもの

【0030】（製造方法）

A. 成分1～9を混合溶解する。

B. 成分10～16を混合する。

C. 「B.」に「A.」を加えて、美容液を得た。

【0031】（評価方法）

経時安定性：調製直後の状態と、5℃及び50℃で1ヶ月静置したもの並びに25℃にて6ヶ月静置したものを比較し、目視により、分離、沈澱の有無を下記基準に従い評価した。

評価：内容

◎：まったく分離、沈澱は見られない

○：分離、沈澱は見られないが、やや傾向が見られる。

△：わずかに分離、沈澱が見られる。

×：著しく分離、沈澱が見られる。

【0032】使用感（肌なじみのよさ、エモリエント感、べたつきのなさ）：専門評価パネル20名により、その使用感（肌なじみのよさ、エモリエント感、べたつきのなさ）について下記基準で官能評価を行った。

評価：内容

◎：16名以上が良好と評価

○：11～15名が良好と評価

△：5～10名が良好と評価

×：4名以下が良好と評価

【0033】（結果）

【表2】

(表2)

評価項目		本発明品					比較品	
		1	2	3	4	5	1	2
1	経時安定性	◎	◎	◎	◎	○	◎	×
2	肌なじみのよさ	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
3	エモリエント感	○	◎	◎	◎	◎	×	△
4	べたつきのなさ	◎	◎	◎	◎	◎	△	△

【0034】表2の結果から明らかなように、本発明の美容液は、比較例のものと比べて良好な安定性を示し、肌なじみがよく、エモリエント効果が優れ、べたつきのない良好な感触であった。

【0035】実施例 2

化粧水：下記の組成および製法により、化粧水を調

(配合組成)

	質量%
1. ショ糖とγ-リノレン酸とのエステル*	0.3
2. POE(80)硬化ヒマシ油	0.05
3. ジPOE(8)アルキルエーテルリン酸	0.1
4. 天然ビタミンE	0.02
5. L-メントール	0.01
6. 防腐剤	適量
7. 香料	適量
8. エタノール	12.0
9. ジプロピレングリコール	10.0
10. グリセリン	3.0
11. クエン酸	0.01
12. クエン酸ナトリウム	0.1
13. 甘草抽出物	0.1
14. 精製水	残量

*：参考例で得たもの

【0037】(製造方法)

- 成分1～8を混合する。
- 成分9～14を混合する。
- 「B.」に「A.」を加えて、化粧水を得た。

【0038】実施例 3

乳液：下記の組成および製法により、乳液を調製し

(配合組成)

	質量%
1. モノステアリン酸ソルビタン	0.1
2. モノオレイン酸POE(20)ソルビタン	0.1
3. 親油型モノステアリン酸グリセリン	0.2
4. ステアリン酸	0.5
5. セタノール	0.5
6. スクワラン	3.0
7. アスタキサンチン	0.1
8. トリ2-エチルヘキサン酸グリセリル	2.0
9. ショ糖とγ-リノレン酸とのエステル*	3.0
10. メチルポリシロキサン	1.0
11. 水素添加大豆リン脂質	0.1
12. 防腐剤	適量

製した。得られた化粧水について、実施例1と同様に「経時安定性」、「肌なじみのよさ」、「エモリエント感」および「べたつきのなさ」を評価したところ、いずれの評価も◎であった。

【0036】

た。得られた乳液について、実施例1、2と同様に「経時安定性」、「肌なじみのよさ」、「エモリエント感」、「べたつきのなさ」を評価したところ、いずれの評価も◎であった。

【0039】

13. カルボキシビニルポリマー	0.1
14. 水酸化ナトリウム	0.05
15. グリセリン	5.0
16. 1,3-ブチレングリコール	7.0
17. 精製水	残 量
18. エタノール	5.0
19. オウゴン抽出物	0.1
20. 胎盤抽出物	3.0
21. 多孔質シリカ	3.0
22. 香料	適 量

*：参考例で得たもの

【0040】（製造方法）

- A. 成分13～17を70℃にて混合する。
 B. 成分1～12を70℃にて混合する。
 C. 「A.」に「B.」を徐注入して乳化する。
 D. 「C.」を冷却後、成分18～22を加え、均一に混合して乳液を得た。

【0041】実施例 4

（配合組成）

1. ステアリン酸	質 量 % 1.5
2. ベヘニルアルコール	0.5
3. セタノール	1.0
4. ステアリン酸モノグリセリル	0.5
5. スクワラン	8.0
6. ホホバ油	3.0
7. ショ糖とアーリノレン酸とのエステル*	5.0
8. 酢酸トコフェロール	0.5
9. グリセリン	2.0
10. 1,3-ブチレングリコール	5.0
11. 防腐剤	適 量
12. トリエタノールアミン	0.8
13. カルボキシビニルポリマー	0.2
14. 精製水	残 量
15. アロエエキス	5.0
16. ヒアルロン酸ナトリウム（1%水溶液）	3.0
17. 香料	適 量

*：参考例で得たもの

【0043】（製造方法）

- A. 成分1～8を70℃にて混合する。
 B. 成分9～14を70℃にて混合する。
 C. 「B.」に「A.」を徐注入して乳化する。
 D. 「C.」を冷却後、成分15～17を加え、均一に混合してクリームを得た。

【0044】実施例 5

（配合組成）

1. アルキル変性ポリオキシアルキレン変性 オルガノポリシロキサン	質 量 % 3.0
2. デカメチルシクロペンタシロキサン	5.0
3. イソノナン酸イソトリデシル	15.0
4. ショ糖とアーリノレン酸とのエステル*	0.3

ク リ ー ム：下記の組成および製法により、クリームを調製した。得られたクリームについて、実施例1～3と同様に「経時安定性」、「肌なじみのよさ」、「エモリエント感」、「べたつきのなさ」を評価したところ、いずれの評価も◎であった。

【0042】

保 湿 パ ッ ク 料：下記の組成および製法により、保湿パック料を調製した。得られた保湿パック料について、実施例1～4と同様に「経時安定性」、「肌なじみのよさ」、「エモリエント感」、「べたつきのなさ」を評価したところ、いずれの評価も◎であった。

【0045】

5. 水素添加大豆リン脂質	0.1
6. 流動パラフィン	1.0
7. マイクロクリスタリンワックス	0.5
8. 防腐剤	適量
9. 香料	適量
10. シリコーン処理酸化チタン	5.0
11. シリコーン処理酸化鉄	0.2
12. ナイロン粉末	1.0
13. エタノール	3.0
14. グリセリン	3.0
15. 1,3-ブチレングリコール	15.0
16. クエン酸ナトリウム	1.0
17. 海藻抽出物	0.1
18. 赤色106号	適量
19. 精製水	残量

* : 参考例で得たもの

【0046】(製造方法)

- A. 成分1~12を60℃にて混合する。
 B. 成分13~19を60℃にて混合する。
 C. 「A.」に「B.」を徐注入して乳化後、冷却してW/O型の保湿パック料を得た。

【0047】実施例 6

サンスクリーンローション：下記の組成および製法によ

(配合組成)

1. ポリオキシアルキレン変性 オルガノポリシロキサン	質量 % 1.0
2. ジメチルポリシロキサン	5.0
3. オクタメチルシクロテトラシロキサン	20.0
4. イソノナン酸イソトリデシル	5.0
5. ショ糖とアーリノレン酸とのエステル*	0.5
6. オクチルメトキシシンナメート	5.0
7. 防腐剤	適量
8. 香料	適量
9. シリコーン処理微粒子酸化チタン	10.0
10. シリコーン処理微粒子酸化亜鉛	10.0
11. トリメチルシロキシケイ酸	0.5
12. エタノール	10.0
13. 精製水	残量
14. ジプロピレングリコール	3.0
15. ニンジン抽出物	0.5
16. 食塩	0.2

* : 参考例で得たもの

【0049】(製造方法)

- A. 成分1~11を室温にて混合分散する。
 B. 成分12~16を室温にて混合する。
 C. 「A.」に「B.」を徐注入して乳化し、W/O型のサンスクリーンローションを得た。

【0050】実施例 7

リキッドファンデーション：下記の組成および製法によ

(配合組成)

り、サンスクリーンローションを調製した。得られたサンスクリーンローションについて、実施例1~5と同様に「経時安定性」、「肌なじみのよさ」、「エモリエント感」、「べたつきのなさ」を評価したところ、いずれの評価も◎であった。

【0048】

り、リキッドファンデーションを調製した。得られたリキッドファンデーションについて、実施例1~6と同様に「経時安定性」、「肌なじみのよさ」、「エモリエント感」、「べたつきのなさ」を評価したところ、いずれの評価も◎であった。

【0051】

質量 %

1. 液状ラノリン	2.0
2. 流動パラフィン	5.0
3. ステアリン酸	2.0
4. セタノール	1.0
5. 自己乳化型モノステアリン酸グリセリン	1.0
6. パラメトキシケイ皮酸-2-エチルヘキシル	3.0
7. ショ糖とγ-リノレン酸とのエステル*	0.5
8. 防腐剤	適量
9. グリセリン	5.0
10. トリエタノールアミン	1.0
11. カルボキシメチルセルロース	0.2
12. ベントナイト	0.5
13. 精製水	残量
14. 酸化チタン	6.0
15. 微粒子酸化チタン	2.0
16. 微粒子酸化亜鉛	5.0
17. マイカ	2.0
18. タルク	4.0
19. 着色顔料	4.0
20. ヨクイニン抽出物	0.5
21. 香料	適量

*：参考例で得たもの

【0052】（製造方法）

- A. 成分1～8を混合溶解する。
 B. 「A.」に成分14～19を加え、均一に混合し、70℃に保つ。
 C. 成分9～13を均一に混合し、70℃に保つ。
 D. 「C.」に「B.」を添加して、均一に乳化する。
 E. 「D.」を冷却後、成分20～21を添加してリキッドファンデーションを得た。

【0053】

【発明の効果】本発明の化粧料は、トリエステル以上の

ポリエステル成分が40～95%であるショ糖とγ-リノレン酸とのエステルと、特定の界面活性剤等を配合しており、これらの相乗効果で、使用時の感触と経時安定性に優れ、肌なじみがよいものである。

【0054】従って、本発明の化粧料は、γ-リノレン酸の作用を有する化粧水、乳液、美容液、クリーム、保湿パック料、マッサージ、日焼け止め料、リキッドファンデーション等として有利に使用することができるものである。

以上

フロントページの続き

- (72) 発明者 一色 隆
 東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー
 一研究本部内
 (72) 発明者 内藤 昇
 東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー
 一研究本部内
 (72) 発明者 是澤 猛
 滋賀県神崎郡能登川町佐野573-2
 (72) 発明者 野田 勇
 滋賀県八日市市三津屋町11-12

Fターム(参考) 4C083 AA112 AA122 AB032 AB172
 AB212 AB232 AB242 AB432
 AB442 AC012 AC022 AC072
 AC102 AC122 AC242 AC302
 AC342 AC352 AC422 AC432
 AC442 AC542 AC842 AC902
 AD042 AD072 AD092 AD152
 AD162 AD172 AD221 AD222
 AD272 AD302 AD332 AD532
 AD571 AD572 AD622 AD642
 AD662 BB04 BB05 CC04
 CC05 CC07 CC12 CC19 DD23
 DD31 EE01 EE06 EE12